

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012498289      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1999-304393/199926  
XRAM Acc No: C99-089475  
XRPX Acc No: N99-228146

**Electrophotographic photosensitive member for electrophotographic apparatus**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )  
Inventor: AOKI M; HASHIZUME J; UEDA S  
Number of Countries: 027 Number of Patents: 004  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 913733	A1	19990506	EP 98120483	A	19981028	199926 B
JP 11133640	A	19990521	JP 97312596	A	19971029	199931
JP 11133641	A	19990521	JP 97312598	A	19971029	199931
US 6001521	A	19991214	US 98178884	A	19981027	200005

Priority Applications (No Type Date): JP 97312598 A 19971029; JP 97312596 A 19971029

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 913733	A1	E	25	G03G-005/082	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT					
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 11133640	A		12	G03G-005/08	
JP 11133641	A		12	G03G-005/08	
US 6001521	A			G03G-005/047	

**Abstract (Basic): EP 913733 A1**

NOVELTY - The element has an outer coating hydrogenated carbon thin film to prevent fusion of toner to the element surface.

DETAILED DESCRIPTION - The electrophotographic photosensitive member has an outermost layer of noncrystalline carbon film containing hydrogen. The carbon film has a dynamic hardness 300 - 1300 kgf / m<sup>2</sup> measured using a diamond stylus of a triangular pyramid with a tip radius at most 0.1  $\mu$ m, angle of 115 degrees. An INDEPENDENT CLAIM is included for a member as above, in which the carbon film has a critical load at rupture of the film of 50 - 700 mN when exerting a load on a diamond stylus with a tip radius at most 15  $\mu$ m moving at an amplitude of 20 - 100  $\mu$ m, an oscillation frequency of 30 Hz, and a feed rate of 2 - 20  $\mu$ m / sec.

USE - Used for an electrophotographic apparatus and processing.

ADVANTAGE - The toner does not fuse to the carbon film and surface polishing of the member is not needed

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The diagram shows a typical photosensitive member.

C:H film (101)

silicon matrix photoconductive layer (102)

substrate (103)

pp; 25 DwgNo 1/6

**Technology Focus:**

TECHNOLOGY FOCUS - IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred member: In claims (A) and (B) the hydrogen content of the carbon film=10 - 60 %, the optical bandgap=1.2 - 2.2 eV, refractive index=1.8 - 2.8, thickness=50 - 10,000 Angstrom, preferably 100 - 2,000 Angstrom. The photosensitive layer comprises a nonmicrocrystalline material comprising silicon as a matrix, and the member comprises a lower

inhibiting layer, a photosensitive layer, and an upper inhibiting layer, and further charge transport, charge generating, and surface protecting layers. In the first claim the dynamic hardness=400 - 1000 kgf / m<sup>2</sup>. In the second claim the critical load at rupture=100 - 500 mN.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-133641

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
G 0 3 G 5/08	3 0 3	G 0 3 G 5/08 3 0 3
	1 0 5	1 0 5
	3 0 2	3 0 2
	3 1 1	3 1 1
	3 3 1	3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

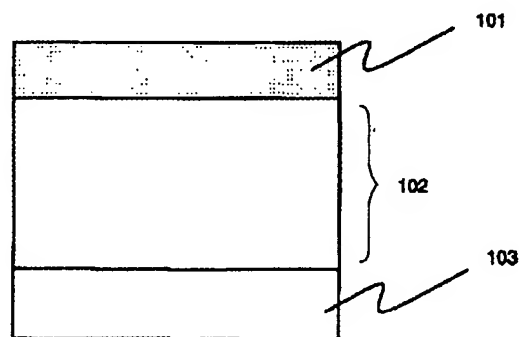
(21) 出願番号	特願平9-312598	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月29日	(72) 発明者	橋爪 淳一郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	青木 誠 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	植田 重教 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 長尾 達也

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】どのような環境または電子写真装置本体の装置構成であっても、トナーの融着の発生しない優れた電子写真感光体を提供し、また、省エネルギーで地球環境に優しい、消費電力の少ない電子写真装置に最適な電子写真感光体を提供する。また、低融点トナーなどのいかなるトナーを用いた電子写真装置においても、トナーの融着が発生せず、常に良好な画像を維持出来る電子写真感光体を提供する。

【解決手段】電子写真感光体において、先端の半径0.1  $\mu\text{m}$ 以下である稜間角度115°の三角錐ダイヤモンドスタイラスを用いた場合のダイナミック硬度が、300  $\text{kgf/mm}^2$ 以上、1300  $\text{kgf/mm}^2$ 以下である、水素を含有した非単結晶炭素膜で、その最表面を構成したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】先端の半径0.1 $\mu$ m以下である稜間角度115°の三角錐ダイヤモンドスタイルスを用いた場合のダイナミック硬度が、300kgf/mm<sup>2</sup>以上、1300kgf/mm<sup>2</sup>以下である、水素を含有した非単結晶炭素膜で最表面が構成されていることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】前記非単結晶炭素膜は、含有水素量が10%～60%であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】前記非単結晶炭素膜は、光学的バンドギャップが1.2～2.2eVであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】前記非単結晶炭素膜は、屈折率が1.8～2.8であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の電子写真感光体。

【請求項5】前記非単結晶炭素膜は、膜厚が50Å～1000Åまたは100Å～2000Åであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項6】前記電子写真感光体は、感光層がシリコンを主体とする非単結晶質からなることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項7】前記電子写真感光体は、下部阻止層、感光層、上部阻止層の3層構成で構成されていることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項8】前記電子写真感光体は、電荷輸送層、電荷発生層、表面保護層の3層構成で構成されていることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項9】前記非単結晶炭素膜のダイナミック硬度が、400kgf/mm<sup>2</sup>以上、1000kgf/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、最表面の層が水素を含有した非単結晶炭素膜（以下「a-C:H」と記す）からなる、電子写真プロセスに供せられる電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真感光体に用いる素子部材の技術としては、セレン、硫化カドミニウム、酸化亜鉛、フタロシアニン、アモルファスシリコン（以下「a-Si」と記す）等、各種の材料が提案されている。中でもa-Siに代表される珪素原子を主成分として含む非単結晶質堆積膜、例えば水素及び／又はハロゲン（例えばフッ素、塩素等）で補償されたa-Si等のアモルファス堆

積膜は高性能、高耐久、無公害な感光体として提案され、その幾つかは実用化されている。こうした堆積膜の形成法として従来、スパッタリング法、熱により原料ガスを分解する方法（熱CVD法）、光により原料ガスを分解する方法（光CVD法）、プラズマにより原料ガスを分解する方法（プラズマCVD法）等、多数知られている。中でもプラズマCVD法、即ち原料ガスを直流又は高周波（RF、VHF）、マイクロ波、などのグロー放電等によって分解し、ガラス、石英、耐熱性合成樹脂フィルム、ステンレス、アルミニウム等の基体上に薄膜状の堆積膜を形成する方法は、電子写真用a-Si堆積膜の形成方法等において現在、実用化が非常に進んでおり、そのための装置も各種提案されている。

【0003】例えば特開昭57-115551号公報には、シリコン原子を主体とし、水素原子またはハロゲン原子の少なくともいずれか一方を含むアモルファス材料で構成されている光導電層の上にシリコン原子及び炭素原子を母体とし、水素原子を含む非光導電性のアモルファス材料で構成された表面障壁層を設けた光導電部材の例が開示されている。また、特開昭61-219961号公報には、a-Si系の感光層の上に形成された表面保護層として、10～40原子%の水素原子を含有するa-C:Hで構成された電子写真感光体の例が開示されている。特開平6-317920号公報では20MHz以上の周波数の高周波を用い、シリコン原子を母体とする非単結晶シリコン系材料からなる光導電層と、水素原子含有量8～45原子%のa-C:H表面保護層から構成される電子写真感光体の製造方法が開示されている。また、特開昭60-186849号公報には、原料ガスの分解源として、マイクロ波（例えば周波数2.45GHz）を用いたマイクロ波プラズマCVD法による頂部阻止層を持った電子写真デバイスの形成方法及び装置が開示されている。これらの技術により、電気的、光学的、光導電率の特性及び使用環境特性、耐久性が向上し、更に、画像品位の向上も可能になっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、電子写真装置は更に高速化、高寿命化してきている。このような環境のもと、これまで充分な性能を発揮してきた電子写真感光体といえども使用環境、電子写真装置本体の構成如何によっては、例えば融着が発生する場合があった。融着とは、長期間の使用の間に電子写真感光体表面にトナーが溶けて付着するもので、付着の程度によってはベタ白画像やハーフトーン画像で融着跡が現れるため、実用上、支障を来すことになる。このように融着が発生し、画像上に現れるとサービスマンが客先に出向いてメンテナンスを行なわなければならない、コストがかかる。また、電子写真装置本体から感光体を取り外してメンテナンスを行なうため、その作業中に打損傷を付け、感光体を使用不能にしてしまう危険性もあった。

【0005】更に近年、地球環境に優しいOA機器の開発が国や政府主導で推進される中、電子写真装置においても従来にも増して、省エネルギー、省資源が叫ばれるようになった。電子写真装置における省エネルギー、省資源は、各方面から努力が続けられているが、その中の一つとして、トナーを紙に定着させる定着器の省電力化の試みがある。従来、定着器には内部にヒーターが内蔵されており、定着ローラーを150℃～200℃に常時維持し、トナーを溶融させることによって紙に定着している。定着器の消費電力を低くするためには、定着ローラーの維持温度を下げれば低減出来る。この場合、トナーの定着不良が発生するために、同時にトナーとしても低い温度で溶融／定着する低融点トナーが使われる。この場合、画質、定着性に関しては実用上何ら問題はない。しかし、このような低融点トナーを使用する場合、電子写真装置を使用する環境、トナーに含まれる成分、電子写真感光体の表面性、クリーナーの押し当て圧、プロセススピード等の組み合わせによっては、先に述べた融着が発生しやすくなる場合があった。

【0006】更に、フルカラー電子写真装置において使用されるカラートナーは元々低融点トナーを用いているため、従来より融着が発生し易い環境にあった。この融着を防止する方法として、電子写真感光体の表面を研磨し、膜表面と共に融着源を削り取ってしまうことで防止する方法が考えられる。しかし、 $\alpha$ -Si系の硬度の高い電子写真感光体においては表面が滑らかには削れずに筋状のムラ削れが発生してしまい、この筋状のムラ削れが画像上に現れてしまうため、 $\alpha$ -Si系の電子写真感光体では表面の削れが発生しない条件で使うことがこれまで常識であった。また、融着を防止する他の方法として、トナー自体に研磨材として、シリカなどを添加したり、成分を変えたり、分量を増したりする場合もある。トナー自体に研磨材を含ませると、ドラム表面を擦る能力が高まるため、溶けたトナーが付着しにくくなる。しかし、このことは融着を防止する反面、副作用として、やはり感光体表面を擦る力が強まるため、感光体表面を削ることなく、融着のみ改善する範囲でバランスを取ることが難しかった。更に、融着を防ぐためにクリーナーの押し当て圧を高め、トナーを全てスクレープクリーニングし、表面に付着させないという方法が用いられることもある。しかし、融着を防止しながら感光体表面を研磨しないためにはやはり微妙なバランスが必要であり、大量生産される電子写真装置全てにおいて安定して防止することは困難であった。

【0007】そこで、本発明は、上記従来のものにおける課題を解決し、高速化、長寿命化された近年の電子写真装置において、どのような環境または電子写真装置本体の装置構成であっても、トナーの融着の発生しない優れた電子写真感光体を提供することを目的とする。また、本発明は、省エネルギーで地球環境に優しい、消費

電力の少ない電子写真装置に最適な電子写真感光体を提供することを目的とする。また、本発明は、低融点トナーなどのいかなるトナーを用いた電子写真装置においても、トナーの融着が発生せず、常に良好な画像を維持出来る電子写真感光体を提供することを目的とする。また、本発明は、フルカラー電子写真装置にも好適に用いられ、融着等の問題を起こさない電子写真感光体を提供することを目的とする。また、本発明は、いかなる環境、電子写真感光体の表面性、クリーナーの押し当て圧、プロセススピード、トナーに含まれる成分、等の組み合わせによってもトナーの融着が発生せず、常に良好な画像を維持できる電子写真感光体を提供することを目的とする。さらに、本発明は、いかなるクリーニングシステムまたはトナーに対しても、ムラ削れが発生せず、常に高解像度で、均一な濃度で、良好な画像を維持出来る電子写真感光体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため電子写真感光体をつぎのように構成したことを特徴とするものである。すなわち、本発明の電子写真感光体は、先端の半径0.1 $\mu$ m以下である稜間角度15°の三角錐ダイヤモンドスタイラスを用いた場合のダイナミック硬度が、300以上、1000以下である、水素を含有した非単結晶炭素膜で最表面が構成されていることを特徴としている。また、本発明の電子写真感光体は、前記非単結晶炭素膜の含有水素量が10%～60%であることを特徴としている。また、本発明の電子写真感光体は、前記非単結晶炭素膜の光学的バンドギャップが1.2～2.2eVであることを特徴としている。また、本発明の電子写真感光体は、前記非単結晶炭素膜の屈折率が1.8～2.8であることを特徴としている。また、本発明の電子写真感光体は、前記非単結晶炭素膜の膜厚が50Å～10000Åまたは100Å～2000Åであることを特徴としている。また、本発明の電子写真感光体は、感光層がシリコンを主体とする非単結晶質からなることを特徴としている。また、本発明の電子写真感光体は、下部阻止層、感光層、上部阻止層の3層構成で構成されていることを特徴としている。また、本発明の電子写真感光体は、電荷輸送層、電荷発生層、表面保護層の3層構成で構成されていることを特徴としている。また、本発明の電子写真感光体は、前記非単結晶炭素膜のダイナミック硬度が、400kgf/mm<sup>2</sup>以上、1000kgf/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴としている。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真感光体は、上記構成によりトナーの融着の発生しない優れた電子写真感光体を実現したものであるが、それは本発明者らのつぎのような検討結果に基づくものである。本発明者らは、これまで電子写真感光体の表面にトナーが溶融して付着

してしまう、いわゆる融着という現象に対して検討を行ってきた。このトナーの融着は特に低融点トナーの場合によく見られる現象である。低融点トナーは近年の省エネルギーの要請で消費電力を低減するために定着器の温度設定を下げた際にも定着不良を起こさないために多く用いられる。これまでの検討経過の中で、融着を防止するにはクリーニングブレードの押し当て圧を高くしたり、トナーの外添材として含まれるシリカ成分を多くする等の、いわゆる研磨力をアップすることが効果が高いことを見いだしてきた。しかし、この研磨力アップは従来、逆に電子写真感光体自身をも研磨してしまい、筋状のムラ削れを引き起こし、このためハーフトーン画像やベタ黒画像を荒らし、画像品質を極端に低下させてしまうという弊害を併発してしまっていた。

【0010】このため、表面の特性として融着を起こしにくい表面特性を持った材料の開発、或いはブレード圧をアップしたり、トナーに外添材を添加して研磨力をアップし、例えば感光体表面に削れが発生しても滑らかに削れて筋状のムラ削れをおこさない電子写真感光体の最表面を構成する材料を検討する必要があった。これまでの検討では、かかる材料は、従来から用いられているアモルファス炭化珪素膜やアモルファス炭化窒素膜、アモルファス酸化珪素膜等では見いだすことが出来なかった。しかし、本発明者らは鋭意研究してきた結果、 $a-C:H$ という材料は、硬度も高く、材料自体に潤滑性があり、これらの問題に比較的適していることを見いだした。そしてさまざまな環境においてトナーの融着現象を調べていったところ、同じ $a-C:H$ 膜であっても製造条件によっては融着が発生してしまったり、或いはクリーニングブレード圧等の関係で筋状のムラ削れが発生してしまったりする場合があることを見いだした。

【0011】これらの現象を更に整理していった結果、先端の半径 $0.1\mu m$ 以下である稜角角度 $115^\circ$ の三角錐ダイヤモンドスタイラスを用いた場合のダイナミック硬度が $300kgf/mm^2$ 以上、 $1000kgf/mm^2$ 以下を満たすように成膜条件を設定した $a-C:H$ 膜の場合、トナーの融着が発生せず、かつ、筋状のムラ削れも発生しない、本発明の目的に最適な堆積膜が得られることを発見した。この特定の条件を満たす $a-C:H$ 膜を更に詳細に検討したところ、適度な硬度を持った堆積膜は電子写真装置で使用される際に、僅かではあるが、表面が研磨されていることが判明した。この僅かな研磨作用によってトナーの付着を防止し、融着が発生しなかったと想像している。また、この条件を満たす $a-C:H$ の最大の特徴は、このような膜の摩耗があるにも関わらず、筋削れやムラ削れが全く発生せず、長期間に渡る使用においても表面は常に滑らかで画像ムラなどを引き起こさないことである。これはこの特定の条件下でのみ得られる特異的な潤滑作用が関係しているのではないかと推測している。

【0012】このような、特定の条件を決めたダイナミック硬度試験によって電子写真感光体の特性がよく反映される理由については、現在のところ本発明者らも明確には理解出来ていないが、このような押し込み試験は、単に堆積膜の硬さのみを測定しているのではなく、スタイラスの材質によって決まる堆積膜との摩擦係数、堆積膜の弾性、堆積膜の微視的な表面形状などを含めて測定している。このためスタイラスの材料や曲率を限定した場合、 $a-C:H$ 膜との接触部分の相互作用や摩擦や弾性のメカニズムが電子写真装置内で発生するクリーニングブレードやトナーとの摩擦メカニズムをよく反映し、その条件下である範囲内に入るように成膜条件をコントロールすることにより本発明の目的は達成されるのであらうと考えている。

【0013】本発明による $a-C:H$ 膜を最表面に持った電子写真感光体は、一例としては通常のプラズマCVD法によって調製することが出来る。一般にプラズマCVD法は装置依存性が大きいので、一律に本発明による $a-C:H$ 膜が得られる成膜条件を規定することは出来ないが、一般的には、原料ガス種、キャリアガス種、ガス混合方法、ガス導入方法、排気形態の調整、圧力調整、電力調整、周波数調整、電力波形調整、直流バイアス調整、基板温度調整、成膜時間の調整、などを行なうことによって作成される堆積膜の特性は大きく変わる。従って、本発明による $a-C:H$ 膜の特定の条件下でのダイナミック硬度試験における押し込み硬さのコントロールも、これらのパラメーターを適宜調整することによって、いかなる成膜装置においても容易に条件設定することが可能である。尚、前記計算式の値が $300kgf/mm^2$ 以下の場合には、耐久試験を行なっていくうちに筋状のムラ削れが発生し、実用上の耐久性に問題があった。また、 $1300kgf/mm^2$ 以上になるとムラ削れ等の弊害はなかったが、環境条件によってはトナーの融着が発生する場合があった。このため、前記式の値は $300kgf/mm^2 \sim 1300kgf/mm^2$ の範囲内に、さらに好ましくは $400kgf/mm^2 \sim 1000kgf/mm^2$ の範囲内に入れることが肝要である。

【0014】以下に、図面を用いて本発明の実施の形態の一例について説明する。図1は本発明による電子写真感光体の模式的な断面図であり、101は電子写真感光体の最表面の層であり、本発明による $a-C:H$ 膜で出来ている。102はシリコン原子を主体とする光導電層、103は基体である。本発明による $a-C:H$ 膜の表面層101は $a-C:H$ から成り、原料ガスとしては炭化水素を用い、代表的にはプラズマCVD法により作成される。 $a-C:H$ 膜の膜中に含まれる水素原子の含有量は $H/(C+H)$ で10%～60%、更に好適には20%～40%が適している。水素量が10%を切るとう学的バンドギャップが狭くなり、感度の面で適さなく

なる。また、60%を越えると硬度が低下し、削れが発生し易くなる。光学的バンドギャップは一般には1.2 eV～2.2 eV程度の値であれば好適に用いることが出来、感度の点からは1.6 eV以上とすることが更に望ましい。屈折率は1.8～2.8程度であれば好適に用いられる。膜厚は50Åから10000Å、好ましくは100Åから2000Åである。50Åより薄くなると機械的強度に問題が出る。10000Å以上になると光感度の点で問題が発生する。いずれにしても、ダイナミック硬度試験における値は300～1000の範囲内であることが硬度、潤滑性の点で肝要である。

【0015】炭素供給用ガスとなり得る物質としては、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 等のガス状態の、またはガス化し得る炭化水素が有効に使用されるものとして挙げられ、更に層作成時の取り扱い易さ、炭素供給効率の良さ等の点で $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ が好ましいものとして挙げられる。また、これらの炭素供給用の原料ガスを必要に応じて $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ne}$ 等のガスにより希釈して使用してもよい。また、本発明のa-C:Hからなる表面層には、必要に応じてハロゲン原子が含まれていても良い。ハロゲン原子供給用ガスとなり得る物質としては、たとえば $\text{F}_2$ 、 $\text{BrF}$ 、 $\text{ClF}$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{BrF}_5$ 、 $\text{IF}_3$ 、 $\text{IF}_7$ 等のハロゲン間化合物を挙げることができる。更に $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{CHClF}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_{10}$ 等のフッ素含有ガスが好適に用いられる。また、基板温度は室温から350℃までに調整されるが、あまり基板温度が高過ぎるとバンドギャップが低下して透明度が低下するため低めの温度設定が好ましい。高周波電力については、出来るだけ高い方が炭化水素の分解が充分に進むため好ましく、具体的には炭化水素の原料ガスに対して5W/cc以上が好ましいが、あまり高くなると異常放電が発生してしまい、電子写真感光体の特性を劣化させるので、異常放電が発生しない程度の電力に抑える必要がある。放電空間の圧力については通常のRF（代表的には13.56MHz）電力を用いる場合には0.1 Torr～10 Torr、VHF帯（代表的には50～450 MHz）を用いる場合には0.1 mTorr～100 mTorr程度に保たれる。

【0016】本発明による光導電層102の作成方法はシリコン原子を主体とした非単結晶質の膜であれば元より、有機感光体、Se感光体、CdS感光体等何でも好適に用いられる。シリコン原子を主体とした非単結晶質の光導電層の作成条件としてはいかなる周波数の高周波電力、或いはマイクロ波によるグロー放電プラズマでも好適に使用出来、このグロー放電プラズマによりシリコン原子を含んだ原料ガスを分解して作成する。この模式図においては光導電層は機能分離されていない単一の層により出来ており、少なくともシリコン原子を含む非晶質材料で構成され光導電性を示すものである。また、図

2に示したように、表面層が、本発明によるところのa-C:H膜1層のみではなく、必要に応じてアモルファス炭化シリコン、アモルファス窒化シリコン、アモルファス酸化シリコンなどの第1の表面層204を設け、その上に本発明によるところのa-C:H膜201を積層してもよい。本発明の効果は最表面の層が、ダイナミック硬度300 kgf/mm<sup>2</sup>～1300 kgf/mm<sup>2</sup>の範囲内であるa-C:H膜で構成されていれば得ることができる。また、図3に示したように光導電層202が少なくともシリコン原子を含む非晶質材料で構成され光導電性を示す層304と、基体303からのキャリアの注入を阻止する、下部阻止層305との2層に分かれているものであってもよい。更に図4のように光導電層402が少なくともシリコン原子と炭素原子を含む非晶質材料で構成された電荷輸送層405と少なくともシリコン原子を含む非晶質材料で構成された電荷発生層404が順次積層された構成の機能分離型としたものであってもよい。この電子写真感光体に光照射すると主として電荷発生層404で生成されたキャリアが電荷輸送層405を通して導電性基体403に至る。光導電層の膜厚に関しては1μm～50μmまで、複写機本体が要求する帯電能、感度に応じて適宜設定されるが、通常は帯電能、感度の点から10μm以上、工業的生産性の観点からは50μm以下が望ましい。

【0017】図5は、本発明の電子写真感光体を作成するために供される、13.56 MHzの高周波電源を用いたプラズマCVD法による堆積装置の一例を模式的に示した図である。この装置は大別すると、堆積装置、反応容器内を減圧する為の排気装置（図示せず）から構成されている。反応容器501内にはアースに接続された導電性受け台507の上に円筒状被成膜基体502が設置され、更に円筒状被成膜基体の加熱用ヒーター503、原料ガス導入管505が設置されている。又、カソード電極506は導電性材料からなり、絶縁材料513によって絶縁されている。カソード電極は高周波マッチングボックス511を介して13.56 MHzの高周波電源512が接続されている。不図示の原料ガス供給装置の各構成ガスのボンベはバルブ509を介して反応容器501内のガス導入管505に接続されている。

【0018】以下、図5の装置を用いた、電子写真感光体の形成方法の一例について説明する。例えば表面を旋盤を用いて鏡面加工を施した基体502を補助基体507に取り付け、反応容器501内の基体加熱用ヒーター503を包含するように取り付ける。次に、原料ガス導入バルブ509を開とし、排気口515を介して排気装置508により反応容器501を一旦排気した後、原料ガス導入バルブ509を開として加熱用の不活性ガス、一例としてアルゴンをガス供給配管505より反応容器501に導入し、反応容器501内が所望の圧力になるように排気装置508の排気速度及び加熱用ガスの流量

を調整する。その後、不図示の温度コントローラーを作動させて基体502を基体加熱用ヒーター503により加熱し、円筒状被成膜基体502の温度を20℃～500℃の所定の温度に制御する。基体502が所望の温度に加熱されたところで原料ガス導入バルブ509を閉じ、反応容器501内へのガス流入を止める。

【0019】次に、ガス供給装置内の排気を兼ねて、流入バルブ509を開き、メインバルブ504を開いて反応容器501及びガス供給配管505を排気する。次に真空計510の読みが $5 \times 10^{-6}$  Torrになった時点で流入バルブ509を閉じる。堆積膜の形成は原料ガス導入バルブ509を開し、原料ガス導入口505から所定の原料ガス、例えばシランガス、ジシランガス、メタンガス、エタンガスなどの材料ガスを、またジボランガス、ホスフィンガスなどのドーピングガスを不図示のミキシングパネルにより混合した後に反応容器501内に導入する。次に、不図示のマスフローコントローラーによって、各原料ガスが所定の流量になる様に調整する。その際、反応容器501内が1 Torr以下の所定の圧力になる様に、真空計510を見ながらメインバルブ504の開口を調整する。次に数m Torrから数Torrの圧力に維持するよう真空計510を見ながらメインバルブ504の開口を調整する。

【0020】以上の手順によって成膜準備を完了した後、円筒状被成膜基体502上に光導電層の形成を行なう。内圧が安定したのを確認後、高周波電源512を所望の電力に設定して高周波電力をマッチングボックス511を通じてカソード電極506に供給し高周波グロー放電を生起させる。このとき整合回路509を調整し、反射波が最小となるように調整する。高周波の入射電力から反射電力を差し引いた値を所望の値に調整する。この放電エネルギーによって反応容器501内に導入させた各原料ガスが分解され、円筒状被成膜基体502上に所定の堆積膜が形成される。所望の膜厚の形成が行われた後、高周波電力の供給を止め、反応容器501への各原料ガスの流入を止めて堆積室内を一旦高真空中に引き上げた後に層の形成を終える。上記のような操作を繰り返すことによって、下部阻止層、光導電層は形成される。

【0021】次に、本発明のa-C:Hからなる表面層を形成する。一旦、反応容器501内を高真空中に引き上げた後、原料ガス導入口505から所定の原料ガス、例えば $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$ などの炭化水素ガス、必要に応じて水素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの材料ガスを不図示のミキシングパネルにより混合した後に反応容器501内に導入する。次に、不図示のマスフローコントローラーによって、各原料ガスが所定の流量になる様に調整する。その際、反応容器501内が1 Torr以下の所定の圧力になる様に、真空計510を見ながらメインバルブ504の開口を調整する。

内圧が安定したのを確認後、高周波電源512を所望の電力に設定し、電力をカソード電極506に供給し、高周波グロー放電を生起させる。このとき整合回路509を調整し、反射波が最小となるように調整する。高周波の入射電力から反射電力を差し引いた値を所望の値に調整する。この放電エネルギーによって反応容器501内に導入させた各原料ガスが分解され、光導電層上に所定のa-C:H堆積膜が形成される。所望の膜厚の形成が行われた後、高周波電力の供給を止め、反応容器501への各原料ガスの流入を止めて堆積室内を一旦高真空中に引き上げた後に層の形成を終える。このとき、a-C:H膜が、先端の半径0.1  $\mu\text{m}$ 以下である稜間角度115°の三角錐ダイヤモンドスタイラスを用いたダイナミック硬度の値が300 kgf/mm<sup>2</sup>以上、1300 kgf/mm<sup>2</sup>以下を満たすようにa-C:H膜を形成することが肝要である。膜形成を行っている間は円筒状被成膜基体502を駆動装置（不図示）によって所定の速度で回転させても良い。

【0022】図6は、前記図5とは別形態のプラズマCVD法による電子写真感光体の形成装置（量産型）の一例の模式図であり、高周波電源として50～450 MHzのVHF帯の電源を用いる。図6において601は反応容器であり、真空気密化構造を成している。又、615は一端が反応容器601内に開口し、他端が排気装置（図示せず）に連通している排気管である。616は円筒状被成膜基体602によって囲まれた放電空間を示す。高周波電源612は、高周波マッチングボックス611を介してカソード電極606に電気的に接続されている。円筒状被成膜基体602はホルダー607にセットした状態で回転軸603に設置される。図6の装置を用いた、電子写真感光体の形成方法の手順はカソードと基体の配置が異なることと、常に基体が回転モーター614によって駆動されていることを除いて、基本的に図5の装置の方法と同様である。

【0023】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【実施例1】図5に記載のプラズマCVD装置を用いて表1に示した条件により円筒状AL基体上に下部阻止層、光導電層を順次積層した。成膜の手順は前述した方法に従った。続いて表2に示した手順に従い、a-C:Hからなる表面層A～Eを積層し、合計5本の電子写真感光体を作成した。同時に同じ製造条件で鏡面研磨した7059ガラス（コーニング社製）にも表面層A～Eを堆積し、押し込み試験用サンプルを作成した。

【0024】

【表1】

## 電子写真感光体の製造条件

下部阻止層……………SiH <sub>4</sub>	300sccm
H <sub>2</sub>	500sccm
NO	8sccm
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2000ppm
パワー	100W
内圧	0.4Torr
膜厚	1μm
光導電層……………SiH <sub>4</sub>	500sccm
H <sub>2</sub>	500sccm
パワー	400W
内圧	0.5Torr
膜厚	20μm

【0025】

【表2】

## a-C:H表面層の製造条件

サンプル名	CH <sub>4</sub> (sccm)	パワー (W)	圧力 (Torr)	基板温度 (℃)
A	20	100	0.2	100
B	50	1000	0.3	100
C	250	600	0.5	180
D	300	1200	0.5	180
E	500	1500	0.4	150

この様にして作製した電子写真感光体、及び表面層サンプルは次の様に評価した。

## ①バンドギャップ、屈折率

紫外～近赤外分光器を用いてバンドギャップ、及び屈折率を求めた。

## ②水素量

赤外吸収スペクトルと膜厚から膜中水素量を求めた。

## ③ダイナミック硬度試験

7059ガラス上に堆積した表面層サンプルの表面を、先端の半径0.1μm以下である稜線の角度115°の三角錐ダイヤモンドスタイラスに垂直に荷重を掛けた際の荷重と押し込み深さの関係を $DH = \alpha \times p / d^2$ の式に当てはめてダイナミック硬度DHを計算した。ここで $\alpha: 37.8$ 、 $p$ : 荷重(gf)、 $d$ : 押し込み深さ(μm)である。押し込み深さは下地の影響を防ぐために最表面のa-C:H膜の膜厚の約1/5とした。

## ④融着の評価

電子写真装置(キヤノン社製NP6060)のクリーニングブレードの押し当て圧を1/2倍にし、かつ、ドラムの表面温度を60℃に設定することにより、融着が発生し易い環境を作りだした。このように改造した加速試験機に電子写真感光体を設置し、10万枚の耐久を行なった。耐久後のハーフトン画像、及び電子写真感光体表面を顕微鏡観察し、融着の有無を観察した。融着の評価について、

○ 感光体全面に渡って融着は全く観察されず、非常に良好

△ 僅かに融着が観察されるが画像には出ないレベルで支障なし

× 画像に現れる融着が発生し、実用上問題有りを表わしている。

## ⑤ムラ削れの評価

②で耐久を行なった電子写真用電子写真感光体の表面層の膜厚を耐久前後で反射式干渉計で測定した。また、ハーフトン画像、及び電子写真感光体表面を目視観察し、筋削れや表面層の摩耗が発生していないかを観察した。ムラ削れの評価について、

○ 感光体表面、画像共、ムラ削れや筋削れは観察されず、非常に良好

△ 感光体表面に僅かにムラ削れが観察されるが画像には出ない

× 画像に現れる傷が入り、実用上問題有りを表わしている。

## ⑥帯電能

電子写真感光体を実験用に改造した電子写真装置(キヤノン社製NP-6060)に設置し、暗状態で、帯電器に+6kVの高電圧を印加しコロナ帯電を行なう。この時の表面電位を表面電位計で測定し、評価した。

## ⑦感度

電子写真感光体を、一定の暗部表面電位に帯電させる。そして直ちにフィルターを用いて600nm以上の波長域の光を除いたハロゲンランプ光を照射し、電子写真感光体の明部表面電位が所定の値(例えば50V)になるように光量を調整する。このときに必要な光量をハログ

ンランプ光源の点灯電圧から換算する。この手順で電子写真感光体の感度を測定し、評価する。

#### ⑤残留電位

電子写真感光体を、一定の暗部表面電位に帯電させる。そして直ちに一定光量の比較的強い光（例えば21ux・sec）を照射する。光源はキセノンランプを用い、フィルターを用いて600nm以上の波長域の光を除いた光を照射した。この時表面電位計により電子写真感光体の明部表面電位を測定し、残留電位を評価した。帯電能、感度、残電の各評価項目について、

○ 良好

△ 従来と同等レベル

#### a-C:H表面層の製造条件

サンプル名	C4H6 (sccm)	パワー (W)	圧力 (Torr)	基板温度 (℃)
F	500	500	0.65	100
G	1000	200	0.4	室温
H	10	1000	0.2	250

この様にして作製した電子写真感光体、及び表面層サンプルは実施例1と同様に評価した。実施例1、比較例1の結果をまとめて表4に示す。厳密に押し込み試験の条件を決めた時の押し込み硬さが300kgf/mm<sup>2</sup>～1300kgf/mm<sup>2</sup>のときに融着、ムラ削れが発生せず、非常に良好な結果が得られた。また、いずれの感光体については、電子写真としての電気的特性は良好で

× 実用上問題有り

を表わしている。

【0026】（比較例1）図5に記載のプラズマCVD装置を用いて表1に示した条件によりAL基体上に下部阻止層、光導電層を順次積層した。成膜の手順は前述した方法に従った。続いて表3に示した手順に従い、a-C:Hからなる表面層F～Hを積層し、合計3本の電子写真感光体を作成した。同時に鏡面研磨した7059ガラス（コーニング社製）にも表面層F～Hを堆積し、押し込み深さ試験用サンプルを作成した。

【0027】

【表3】

あり、本発明のa-C:H膜を表面に設けても何ら弊害は発生しないことが判明した。特に押し込み硬さが400kgf/mm<sup>2</sup>～1000kgf/mm<sup>2</sup>のときに、帯電能が良好であった。

【0028】

【表4】

	バンド ギャップ (eV)	屈折率	膜中 含水量 (%)	押し込み硬 さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	融着	ムラ 削れ	帯電 能	感度	残留電 位
実施 例 1	A	2.0	1.8	66	323	○	△	○	△
	B	1.6	2.1	30	1250	○	○	△	△
	C	1.4	1.9	40	416	○	○	○	△
	D	1.3	1.9	44	559	○	○	○	△
	E	1.5	2.1	34	1000	○	○	○	△
比 較 例 1	F	1.4	1.7	48	233	△	×	△	△
	G	2.2	1.7	82	98	△	×	△	△
	H	1.2	2.3	7	1380	×	○	△	△

【実施例2】図6に記載のプラズマCVD装置を用いて表5に示した条件によりAL基体上に電荷輸送層、電荷発生層を順次積層した。成膜の手順は前述した方法に従った。続いて表6に示した手順に従い、a-C:Hからなる表面層A～Eを積層し、合計5本の電子写真感光体を作成した。同時に鏡面研磨した7059ガラス（コーニング社製）にも表面層A～Eを堆積し、押し込み試験用サンプルを作成した。この様にして作製した電子写真感光体、及び表面層サンプルは実施例1と同様に評価した。

【0029】

【表5】

## 電子写真感光体の製造条件

【0030】

【表6】

電荷輸送層……	SiH <sub>4</sub>	500sccm
	CH <sub>4</sub>	150sccm
	H <sub>2</sub>	300sccm
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	85ppm
	パワー	500W
電荷発生層……	内圧	50 mTorr
	膜厚	20 μm
	SiH <sub>4</sub>	350sccm
	H <sub>2</sub>	600sccm
	パワー	500W
	内圧	50 mTorr
	膜厚	2 μm

## a-C:H表面層の製造条件

サンプル名	CH <sub>4</sub> (sccm)	希釈ガス (sccm)	パワー (W)	圧力 (mTorr)	基板温度 (℃)
A	20	H <sub>2</sub> ; 500	500	30	80
B	30	He; 800	1200	30	150
C	150	Ar; 400	1000	50	200
D	50	He; 500	600	30	80
E	500	H <sub>2</sub> ; 500	600	40	100

(比較例2) 図6に記載のプラズマCVD装置を用いて表4に示した条件によりAL基体上に電荷輸送層、電荷発生層を順次積層した。成膜の手順は前述した方法に従った。続いて表7に示した手順に従い、a-C:Hからなる表面層F~Hを積層し、合計3本の電子写真感光体を作成した。同時に鏡面研磨した7059ガラス(コー

ニング社製)にも表面層F~Hを堆積し、押し込み試験用サンプルを作成した。この様にして作製した電子写真感光体、及び表面層サンプルは実施例1と同様に評価した。

【0031】

【表7】

## a-C:H表面層の製造条件

サンプル名	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	希釈ガス (sccm)	パワー (W)	圧力 (mTorr)	基板温度 (℃)
F	400	H <sub>2</sub> ; 300	500	50	150
G	1000	He; 500	250	40	100
H	10	Ar; 300	1000	30	50

実施例2、比較例2の結果をまとめて表8に示す。感光層の層構成が電荷輸送層、電荷発生層の機能分離型であっても何ら問題なく本発明の効果が得られることが判明した。また、本発明のa-C:H膜を成膜する際に、希

釈ガスとして、H<sub>2</sub>、He、Arなどを用いてもなんら本発明の効果に悪影響はないことが判明した。

【0032】

【表8】

		バンド ギャップ (eV)	屈折率	膜中 水素量 (%)	押し込み硬 さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	融着	ムラ 割れ	電 能	感度	残電 位
実 施 例 2	A	1.4	1.9	48	538	○	○	○	△	△
	B	1.6	2.2	22	1210	○	○	△	△	△
	C	1.8	1.9	30	990	○	○	○	△	△
	D	1.7	1.8	48	450	○	○	○	△	△
	E	1.9	1.8	51	320	○	△	○	△	△
比 較 例 2	F	1.9	1.7	58	246	△	×	△	△	△
	G	2.2	1.7	62	130	△	×	△	△	△
	H	1.2	2.3	9	1400	×	○	△	△	△

〔実施例3〕図5に記載のプラズマCVD装置を用いて表9に示した条件によりAL基体上に本発明の電子写真感光体を作成した。成膜の手順は前述した方法に従った。本実施例においては、最表面の表面層中にCF<sub>4</sub>ガスによりフッ素を含有させた。同時に同じ製造条件で鏡

面研磨した7059ガラス（コーニング社製）にも第2の表面層を堆積し、ダイナミック硬度試験用サンプルを作成した。

【0033】

【表9】

電子写真感光体の製造条件	
下部阻止層……	SiH <sub>4</sub> 200sccm
	H <sub>2</sub> 600sccm
	NO 5sccm
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 1500ppm
パワー	200W
内圧	0.5Torr
膜厚	1μm
光導電層……	SiH <sub>4</sub> 200sccm
	H <sub>2</sub> 600sccm
パワー	600W
内圧	0.5Torr
膜厚	20μm
第1の表面層……	SiH <sub>4</sub> 50sccm
	CH <sub>4</sub> 500sccm
パワー	300W
内圧	0.5Torr
膜厚	0.5μm
第2の表面層……	CH <sub>4</sub> 200sccm
	CF <sub>4</sub> 200sccm
パワー	1800W
内圧	0.5Torr
膜厚	0.1μm

この様にして作製したダイナミック硬度試験用サンプルの硬度は430kgf/mm<sup>2</sup>であった。更に電子写真感光体を実施例1と同様の複写機に設置し、10万枚の耐久を行なったところ、融着も発生せず、また、筋割れも発生せず、非常に良好な画像が長期に渡って安定に得ることが出来た。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば先端の半径0.1μm以下である稜間角度115°の三角錐ダイヤモンドスタイルを用いた場合のダイナミック硬度が300kgf/mm<sup>2</sup>以上、1300kgf/mm<sup>2</sup>以下である、水素を含有した非単結晶炭素膜で電子写真感光体の最表面を構成することにより、環境、電子写真装置、低融点トナーなどのトナーの種類、電子写真感光体の表面性、クリー

ナーの押し当て圧、プロセススピード、トナーに含まれる成分、等のいかなる条件によってもトナーの融着が発生せず、また、ムラ割れせず、常に高解像度で、均一な濃度、良好な画像の維持が可能な電子写真感光体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるところの電子写真感光体の模式的断面図である。

【図2】本発明によるところの電子写真感光体の模式的断面図である。

【図3】本発明によるところの電子写真感光体の模式的断面図である。

【図4】本発明の電子写真感光体を形成するための堆積装置の模式図である。

【図5】本発明の電子写真感光体を形成するための量産型堆積装置の模式図である。

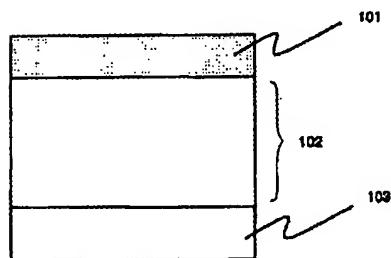
【図6】図5とは別形態の電子写真感光体を形成するための量産型堆積装置の模式図である。

【符号の説明】

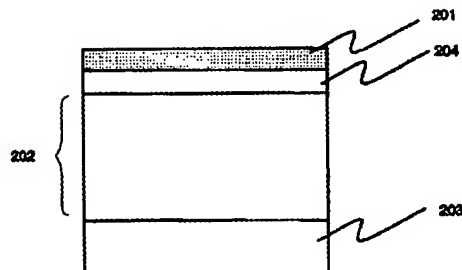
101、201、301：本発明のa-C:H表面層  
102、202、302：シリコン原子を主体とする光導電層  
103、203、303：導電性基体  
204：第1の表面層  
304：光導電層  
305：下部阻止層  
404：電荷発生層  
405：電荷輸送層  
501、601：反応容器  
502、602：基体

503、603：基体加熱用ヒーター  
504：メインバルブ  
505、605：ガス導入管  
506、606：カソード電極  
507、607：補助基体  
508：排気系  
509、609：ガス供給バルブ  
510、610：真空計  
511、611：高周波マッチングボックス  
512、612：高周波電源  
513：絶縁材料  
614：基体回転モーター  
515、615：排気管  
516：リークバルブ  
616：放電空間

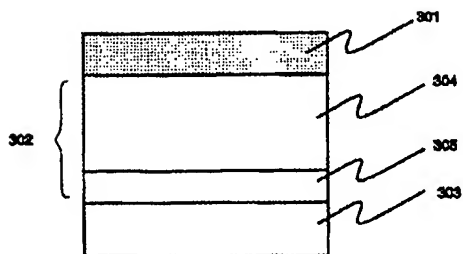
【図1】



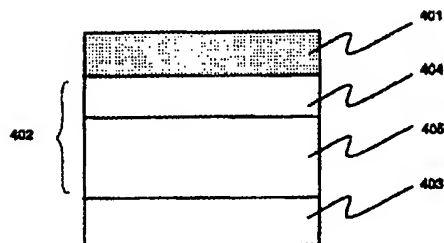
【図2】



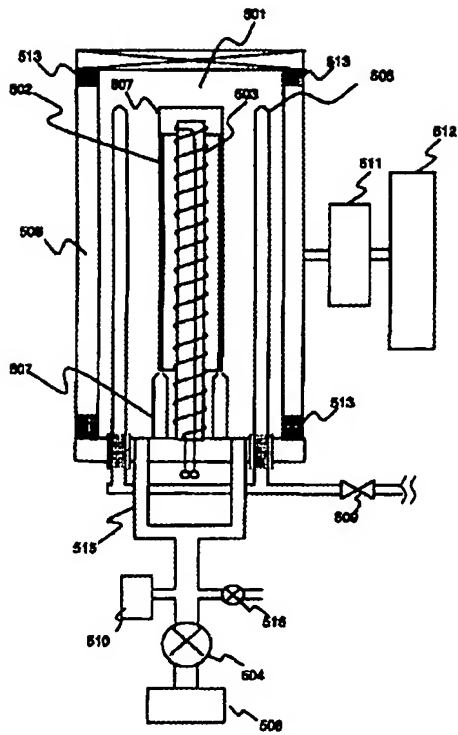
【図3】



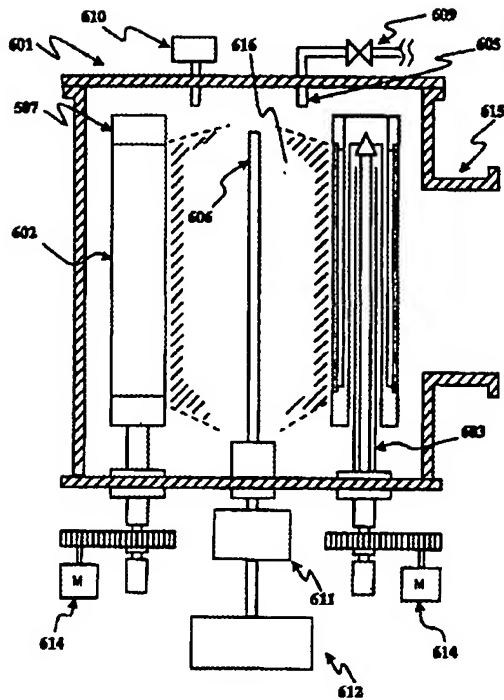
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
// H01L 21/205

識別記号

FI  
H01L 21/205